

552,724

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
21. Oktober 2004 (21.10.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/090513 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **G01N 21/31**

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP2004/003826**

(22) Internationales Anmeldedatum:  
8. April 2004 (08.04.2004)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:  
10316685.8 10. April 2003 (10.04.2003) **DE**

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **ENDRESS+HAUSER CONDUCTA**

**GESELLSCHAFT FÜR MESS- UND REGELTECHNIK MBH + CO. KG [DE/DE];** Dieselstrasse 24, 70839 Gerlingen (DE).

(72) Erfinder; und  
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **STEUERWALD, Ralf [DE/DE];** Wiesenstrasse 27, 73642 Welzheim (DE).  
**KNÖDLER, Matthias [DE/DE];** Hintere Strasse 32, 70734 Fellbach (DE).

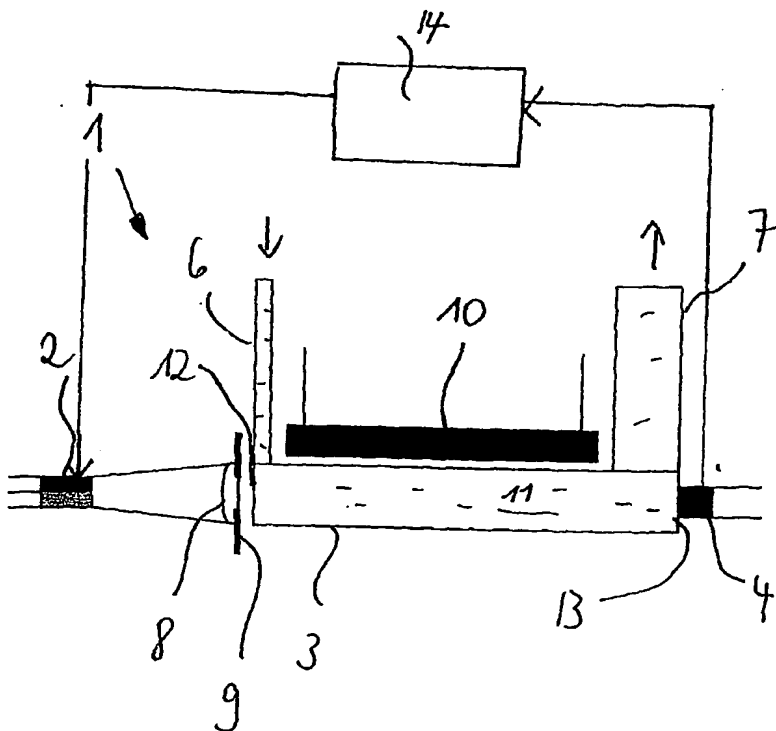
(74) Anwalt: **ANDRES, Angelika;** c/o Endress + Hauser (DE) Holding GmbH, PatServe, Colmarer Strasse 6, 79576 Weil am Rhein (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): **AE, AG, AL,**

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: **DEVICE FOR PHOTOMETRICALLY MEASURING THE CONCENTRATION OF A CHEMICAL SUBSTANCE IN A SOLUTION TO BE MEASURED**

(54) Bezeichnung: **VORRICHTUNG ZUR PHOTOMETRISCHEN MESSUNG DER KONZENTRATION EINER CHEMISCHEN SUBSTANZ IN EINER MESSLÖSUNG**



(57) Abstract: The invention relates to a device for photometrically measuring the concentration of a chemical substance in a solution (11) to be measured. To this end, a cuvette (3) is provided, inside of which the solution (11) to be measured is located. This cuvette (3) is permeable to electromagnetic radiation at least in predetermined areas (12, 13). An emitting unit (2) is provided that generates electromagnetic radiation in at least two wavelength ranges and emits it into the cuvette (3). The electromagnetic radiation in a first wavelength range serves measuring purposes, and the electromagnetic radiation in a second wavelength range is used for reference purposes. The electromagnetic radiation in a both wavelength ranges takes the same path through the cuvette (3) and the solution (11) to be measured. At least one detector unit (4) is provided that is arranged in such a manner that it receives, in at least two wavelength ranges, electromagnetic radiation after passing through the solution (11) to be measured. A control/evaluating unit (14) is provided that determines the concentration of at least one chemical

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2004/090513 A1

substance in the solution (11) to be measured by using the electromagnetic radiation detected in both wavelength ranges.



AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung bezieht sich auf eine Vorrichtung zur photometrischen Messung der Konzentration einer chemischen Substanz in einer Meßlösung (11), wobei eine Küvette (3) vorgesehen ist, in der sich die Meßlösung (11) befindet, wobei die Küvette (3) zumindest in vorgegebenen Bereichen (12, 13) für elektromagnetische Strahlung durchlässig ist, wobei eine Sendeeinheit (2) vorgesehen ist, die in zumindest zwei Wellenlängenbereichen elektro-magnetische Strahlung erzeugt und in die Küvette (3) abstrahlt, wobei die elektromagnetische Strahlung in einem ersten Wellenlängenbereich zu Meßzwecken dient und wobei die elektromagnetische Strahlung in einem zweiten Wellenlängenbereich zu Referenzzwecken herangezogen wird, und wobei die elektromagnetische Strahlung in den beiden Wellenlängen-bereichen denselben Weg durch die Küvette (3) und die Meßlösung (11) nimmt, wobei zumindest eine Detektoreinheit (4) vorgesehen ist, die so angeordnet ist, daß sie die elektromagnetische Strahlung nach Durchgang durch die Meßlösung (11) in den zumindest zwei Wellenlängenbereichen empfängt, und wobei eine Regel-/Auswerteeinheit (14) vorgesehen ist, die anhand der in beiden Wellenlängenbereichen detektierten elektromagnetischen Strahlung die Konzentration von zumindest einer chemischen Substanz in der Meßlösung (11) bestimmt.

**Vorrichtung zur photometrischen Messung der Konzentration  
einer chemischen Substanz in einer Meßlösung**

- 5 Die Erfindung bezieht sich auf eine Vorrichtung zur photometrischen Messung der Konzentration von zumindest einer chemischen Substanz in einer Meßlösung. Bei der Meßlösung kann es sich um eine wässrige Lösung oder um eine Suspension handeln. Prinzipiell kann die Erfindung zur Detektion jeder beliebigen gelösten Substanz verwendet werden, die sich über ein  
10 photometrisches Meßverfahren nachweisen läßt. Naßchemisch lassen sich z.B. die folgenden Substanzen bestimmen: Aluminium, Ammonium, Calcium, Chlor, Chrom, Eisen, Hydrazin, Mangan, Nitrat, Nitrit, Phosphat, Silikat und Sulfid. Ebenso läßt sich die Härte einer wässrigen Lösung bestimmen. Die Arbeitsweise eines Photometers beruht auf dem Lambert-Beerschen Gesetz.
- 15 Bekannte Online-Systeme zur Nitratmessung oder zur Messung des Gehalts an organischen Substanzen werden übrigens von der Anmelderin unter der Bezeichnung STAMOSENS angeboten und vertrieben.
- 20 Aus der DE 199 02 396 C2 ist eine Anordnung zum Messen des Nitratgehalts von Flüssigkeiten bekannt geworden. Bei der bekannten Anordnung wird die Strahlung einer UV-Lichtquelle über zwei gekreuzte Umlenkspiegel anteilig auf zwei in einer Meßküvette verlaufende Meßzweige mit jeweils einem Meßzweig für die UV-Empfangsstrahlung und einem Meßzweig für die IR-  
25 Empfangs-strahlung aufgesplittet. Durch Messung der Nitratkonzentration im Maximum (vorzugsweise bei 214 nm) und im Minimum (vorzugsweise bei 830 nm) der Nitrat-Absorptionskurve wird eine hohe Meßgenauigkeit erreicht, da die Anordnung der beiden Meßzweige mit unterschiedlichen Weglängen (Zweikanalsystem) auf einfache Weise die rechnerische Kompensation von  
30 Störeinflüssen wie Trübstoffen, Alterungseffekte der Lichtquelle und Verschmutzungen der Küvette ermöglicht.
- Bei bekannten photometrischen Meßvorrichtungen wird in Abhängigkeit von der zu messender Substanz entweder eine wellenlängenspezifische LED oder  
35 eine breitbandige Lichtquelle eingesetzt. Im Falle der breitbandigen Lichtquelle erfolgt die Selektion der benötigten Wellenlänge durch ein

Interferenzfilter, das entweder nach der Lichtquelle oder vor der Detektoreinheit angeordnet ist. Bei der Detektoreinheit kann es sich um zumindest eine Photodiode, einen Phototransistor oder ein ähnliches photoelektrisches Bauelement handeln.

5

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Vorrichtung vorzuschlagen, mit der die Effektivität der Kompensation von Störgrößen verbessert werden kann.

10

Die Aufgabe wird durch eine Vorrichtung gelöst, die die folgenden Komponenten aufweist:

- eine Küvette, in der sich die Meßlösung befindet, wobei die Küvette zumindest in vorgegebenen Bereichen für elektromagnetische Strahlung durchlässig ist;
- 15 - eine Sendeeinheit, die in zumindest zwei Wellenlängenbereichen elektromagnetische Strahlung erzeugt und in die Küvette abstrahlt, wobei die elektromagnetische Strahlung in einem ersten Wellenlängenbereich zu Meßzwecken dient und wobei die elektromagnetische Strahlung in einem zweiten Wellenlängenbereich zu Referenzzwecken herangezogen wird  
20 und wobei die elektromagnetische Strahlung in beiden Wellenlängenbereichen denselben Weg durch die Küvette und die Meßlösung nimmt;
- zumindest eine Detektoreinheit, die so angeordnet ist, daß sie die elektromagnetische Strahlung nach Durchgang durch die Meßlösung in den zumindest zwei Wellenlängenbereichen empfängt;
- 25 - eine Regel-/Auswerteeinheit, die anhand der in beiden Wellenlängenbereichen detektierten elektromagnetischen Strahlung die Konzentration der chemischen Substanz in der Meßlösung bestimmt.

30

Erfindungsgemäß wird von nur einer Lichtquelle die Strahlung in den zumindest zwei benötigten Wellenlängenbereichen bereitstellt. Dies hat den Vorteil, daß der Weg der Strahlung durch die Küvette und ggf. durch die Meßlösung für die Konzentrationsmessung und für die Referenz- bzw. die Kompensationsmessung identisch ist. Insbesondere beeinflussen daher Trübstoffe oder Verschmutzungen in der Meßlösung bzw. in und an der  
35 Küvette die Konzentrationsmessung und die Referenzmessung in exakt der gleichen Weise. Die Regel-/Auswerteeinheit berechnet übrigens die

Konzentration der Substanz in der Meßlösung bevorzugt anhand der Absorption der Strahlung im Meßzweig und im Referenzzweig in Anlehnung an das Lambert-Beersche Gesetz. Hierbei dient die Referenzmessung der Bestimmung der Anfangsintensität  $I_0$ ; die Konzentrationsmessung ist gleich  
5 der Intensität  $I$  der Strahlung nach Durchgang durch die Meßlösung.

Als besonders günstig wird die Weiterbildung der erfindungsgemäßen Vorrichtung angesehen, wonach es sich bei der Sendeeinheit um eine zweifarbige Leuchtdiode handelt. Beispielhaft werden LEDs mit den folgenden  
10 Wellenlängen für die naßchemische Bestimmung verwendet: 660 nm und 880 nm, 565 nm und 880 nm, 430 nm und 565 nm, 660 nm und 565 nm, 660 nm und 430 nm, 502 nm und 880 nm, 810 nm und 565 nm, 810 nm und 430 nm, 525 nm und 880 nm, 555 nm und 880 nm. Es versteht sich von selbst, daß für die verschiedenen Anwendungen auch andere Wellenlängenbereiche zum  
15 Einsatz kommen können. Selbstverständlich können anstelle einer zweifarbigen LED auch drei- oder mehrfarbige LEDs zum Einsatz kommen. Mit einer derartigen Ausgestaltung ist es möglich, die Konzentration von verschiedenen Substanzen in einer Meßlösung zu bestimmen und oder zu überwachen.

20 Gemäß einer vorteilhaften Weiterbildung der erfindungsgemäßen Vorrichtung sind die im wesentlichen sich gegenüberliegende Flächen der Küvette für die von der Sendeeinheit abgestrahlten elektromagnetische Strahlung durchlässig. Bei den sich gegenüberliegenden Flächen kann es sich beispielsweise  
25 um die Stirnseiten oder die Längsseiten einer röhrenförmig ausgebildeten Küvette handeln. Als Material für die Küvette kommen beispielsweise Glas oder Kunststoff in Frage. Als vorteilhafte Ausgestaltung wird angesehen, daß die Sendeeinheit und/oder die Empfangseinheit im Bereich der einander gegenüberliegenden Flächen bzw. der Stirnseiten oder der Längsseiten der  
30 Küvette angeordnet sind.

Eine vorteilhafte Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Vorrichtung sieht zwischen der Sendeeinheit bzw. der Detektoreinheit und der für die elektromagnetische Strahlung durchlässigen Fläche bzw. Stirnseite oder Längsseite  
35 der Küvette eine Blende vor. Die Blende dient zur optischen Abschattung der Randbereiche der Küvette, in denen sich besonders leicht und gerne

Luftbläschen anlagern und/oder an denen die Luftbläschen bevorzugt vorbeiwandern. Weiterhin ist es ab einer gewissen Länge der Küvette vorteilhaft, eine Linse zwecks Fokussierung der Strahlung zwischen der Lichtquelle und dem entsprechenden durchlässigen Bereich der Küvette anzuordnen. Eine Linse wird bevorzugt dann zum Einsatz kommen, wenn die optische Weglänge größer ist als 5 mm.

Gemäß einer besonders interessanten und vorteilhaften Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Vorrichtung ist in einem ersten Endbereich der Küvette ein Zulauf und in einem zweiten Endbereich der Küvette ein Auslauf vorgesehen, wobei der Innendurchmesser des Auslaufs größer ist als der Innendurchmesser des Zulaufs. Durch diese Ausgestaltung wird die Luftblasenbildung in der Küvette effektiv verhindert. Diese Ausgestaltung wird bevorzugt eingesetzt, wenn die Probennahme aus einer Druckleitung erfolgt. Im Falle der Probennahme aus einer Druckleitung tritt nämlich verstärkt der Effekt auf, daß die in der Meßlösung enthaltene Luft in der relativ großvolumigen Küvette ausgast. Es hat sich herausgestellt, daß die Luftblasenbildung in der Küvette bereits dann effektiv vermieden wird, wenn der Innendurchmesser des Auslaufs doppelt so groß ist wie der Innendurchmesser des Zulaufs.

Eine bevorzugte Weiterbildung der erfindungsgemäßen Vorrichtung sieht vor, daß zumindest die Küvette mit dem Zulauf und dem Auslauf, ggf. mit der Sendeeinheit und der Detektoreinheit, als integrale Meßeinheit ausgestaltet sind. Die Meßeinheit mit Küvette, Zulauf und Auslauf, ggf. Sendeeinheit und Detektoreinheit liegt im wesentlichen in einer Ebene. Entweder können der Zulauf und der Auslauf in Verlängerung der Längsachse der Küvette angeordnet sein, oder der Zulauf und der Auslauf sind in einem rechten Winkel zu der Längsachse der Küvette angeordnet. Als Längsachse der Küvette ist hierbei die Achse definiert, die in Durchflußrichtung der Meßlösung durch die Küvette liegt.

Als besonders günstig ist die Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Vorrichtung zu erachten, wenn die Meßeinheit in der Meßposition derart gegen die horizontale Ebene ausgerichtet ist, daß der auslaufseitige Teil der Meßeinheit höher liegt als der einlaufseitige Teil der Meßeinheit. Vorzugsweise ist die Ebene, in der die Meßeinheit angeordnet ist, um einen Winkel

zwischen 5° bis 45° gegen die horizontale Ebene geneigt ist. Hierdurch wird sichergestellt, daß sich in der Küvette kein unerwünschtes Luftvolumen bildet, das die Konzentrationsmessung verfälschen würde.

5 Eine alternative Ausgestaltung schlägt vor, daß der Zulauf in einem ersten vorgegebenen Winkel zur Längsachse der Küvette angeordnet ist und daß der Auslauf in einem zweiten vorgegebenen Winkel zur Längsachse der Küvette angeordnet ist. Insbesondere ist auch bei dieser Ausgestaltung der Innen-  
10 durchmesser des Auslaufs wieder größer als der Innendurchmesser des Zulaufs. Allerdings ist es bei dieser Ausgestaltung zwecks Verhinderung der Blasenbildung innerhalb der Küvette auch möglich, daß der Innendurchmesser von Zulauf und Auslauf gleich ist.

15 Weiterhin wird vorgeschlagen, daß der Küvette zumindest ein Heizelement zugeordnet ist. Bei dem Heizelement kann es sich um ein resistives Heizelement oder um ein Peltierelement handeln, das direkt oder indirekt in Kontakt mit der Küvette steht. Durch das Heizelement läßt sich die Reaktionsgeschwindigkeit der Meßlösung verändern.

20 Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Zeichnungen näher erläutert. Es zeigt:

25 Fig. 1: eine erste vorteilhafte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung,

Fig. 2: eine zweite vorteilhafte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung,

30 Fig. 3: eine erste Ausgestaltung der Küvette,

Fig. 4: eine zweite Ausgestaltung der Küvette,

Fig. 5: eine dritte Ausgestaltung der Küvette und

35

Fig. 6: eine vierte Ausgestaltung der Küvette.

Fig. 1 zeigt eine erste vorteilhafte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung 1. Bei der Sendeeinheit 2 handelt es sich um eine zweifarbige LED. Die zweifarbige LED dient sowohl zur Konzentrationsmessung als auch zur Referenzmessung. Da der Weg der Strahlung durch die Meßlösung 11, die zu Konzentrationsmeßzwecken und zu Referenzzwecken herangezogen wird, absolut identisch ist, lassen sich die bekannten Störgrößen wie eine Trübung der Meßlösung 11, eine Verschmutzung der Küvette 3 oder ein Alterungseffekt der Sendeeinheit 2 sehr effektiv kompensieren. Die zweifarbige LED wird über die Regel-/Auswerteeinheit 14 derart angesteuert, daß sie abwechselnd die elektromagnetische Strahlung in den beiden Wellenlängenbereichen aussendet. Die Strahlung der zweifarbigen LED wird über die Linse 8 fokussiert. Der Einsatz einer Linse 8 zwecks Bündelung der Meß- und Referenzstrahlung ist immer dann empfehlenswert, wenn die optische Weglänge der Küvette 3 größer ist als 5 mm. Weiterhin ist zwischen der Linse 8 und der strahlungsdurchlässigen Stirnfläche 12 der Küvette 3 eine Blende 9 vorgesehen. Die Blende 9 dient der optischen Abschattung der Randbereiche der Küvette 3. Dies ist insofern wichtig, da sich in diesen Randbereichen besonders leicht und gern Luftbläschen anlagern, bzw. die Luftbläschen wandern in diesen Randbereichen bevorzugt vorbei.

Im dargestellten Fall sind die beiden gegenüberliegenden Stirnflächen 12, 13 der Küvette 3 für die Meßstrahlung und die Referenzstrahlung durchlässig. An einer Stirnfläche 12 ist die Sendeeinheit 2 positioniert, an der gegenüberliegenden Stirnfläche 13 ist die Detektoreinheit 4 angeordnet. Die Detektoreinheit 4 bestimmt sowohl die Intensität der Meß- als auch die Intensität der Referenzstrahlung nach Durchgang durch die Meßlösung 11. Anhand der Intensitäts-Meßwerte ermittelt die Regel-/Auswerteeinheit 14 die Konzentration der zu messenden Substanz in der Meßlösung 11. Bevorzugt handelt es sich bei der Detektoreinheit 4 um eine breitbandige Photodiode, die in der Lage ist, die elektromagnetische Strahlung in den unterschiedlichen Wellenlängen-bereichen zu detektieren. Besonders günstig ist es, wenn der Photodiode ein elektronischer Schaltkreis zugeordnet ist. Der elektronische Schaltkreis führt eine Logarithmierung durch, so daß am Ausgang des elektronischen Schaltkreises bzw. der Photodiode ein lineares Ausgangssignal ansteht.



Bei der in Fig. 1 gezeigten Ausgestaltung sind der Innendurchmesser des Zulaufs 6 und des Auslaufs 7 der Küvette 3 unterschiedlich dimensioniert. Der Innendurchmesser des Auslaufs 7 ist größer als der Innendurchmesser des Zulaufs 6. Hierdurch wird erreicht, daß Luftbläschen, die sich in der Meßlösung 11 befinden, leicht entweichen können. Dies ist insofern wichtig, als Luftbläschen in der Meßlösung 11 die Meßgenauigkeit erheblich beeinträchtigen können. Es hat sich gezeigt, daß das Entweichen der Luftbläschen bereits ausreichend sichergestellt ist, wenn der Innendurchmesser des Auslaufs 7 ca. doppelt so groß ist wie der Innendurchmesser des Zulaufs 6.

Die Meßküvette 3 kann beispielsweise aus Glas oder aus Kunststoff gefertigt sein. Der Küvette 3 ist ein Heizelement 10 zugeordnet. Insbesondere dient das Heizelement 10 dazu, die Reaktionsgeschwindigkeit der Meßlösung 11 zu verringern.

Fig. 2 zeigt eine zweite vorteilhafte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung 1. Bei dieser Ausführung sind zusätzliche Maßnahmen ergriffen worden, die die Bildung von Gasbläschen in der Meßlösung 11 verhindern bzw. das Entweichen von Gasbläschen aus der Meßlösung verbessern sollen. Zumindest die Küvette 3 mit dem Zulauf 6 und Auslauf 7, der Sendeeinheit 2 und der Detektoreinheit 3 bilden eine Meßeinheit. Die Meßeinheit ist so angeordnet, daß der Auslauf 7 der Küvette 3 höher liegt als der Zulauf 7. Die Ebene 16, in der die Meßeinheit angeordnet ist, ist somit um einen Winkel  $\alpha$  gegen die horizontale Ebene 15 geneigt. Hierdurch wird sichergestellt, daß der Innenraum der Küvette 3 stets vollständig mit Meßlösung 11 gefüllt ist.

In Fig. 3 ist übrigens eine Küvette 3 dargestellt, bei der der Zulauf 6 und der Auslauf 7 in Richtung der Längsachse 17 zu finden sind. Auch bei dieser Ausgestaltung der Küvette 3 hat der Auslauf 7 einen größeren Innendurchmesser als der Zulauf. Um die Blasenbildung in der Küvette 3 noch effektiver zu verhindern, kann auch hier in der Meßposition der Auslauf 7 höher liegen als der Zulauf 6.

5 Eine alternative Ausgestaltung zu der in Fig. 2 gezeigten Anordnung mit der Schrägstellung der Meßanordnung ist in den Figuren Fig.4, Fig. 5 und Fig. 6 zu sehen. Hier sind der Zulauf 6 und der Auslauf 7 in einem vorgegebenen Winkel zur Längsachse 17 der Küvette 3 angeordnet. Entweder sind die Innendurchmesser von Zulauf 6 und Auslauf 7 unterschiedlich dimensioniert (Fig. 5, Fig. 7), oder die Innendurchmesser von Zulauf 6 und Auslauf 7 haben die gleichen Abmessungen (Fig. 5). Ebenso kann die Winkelanordnung von Zulauf 6 und Auslauf 7 unterschiedlich (Fig. 4, Fig. 5) oder gleich (Fig. 6) sein.

**Bezugszeichenliste**

5	1	Photometer
	1	Photometer
	2	Sendeeinheit
	3	Küvette
	4	Empfangseinheit
10	5	
	6	Zulauf
	7	Auslauf
	8	Linse
	9	Blende
15	10	Heizeinheit
	11	Meßlösung
	12	Stirnseite
	13	Stirnseite
	14	Regel-/Auswerteeinheit
20	15	Horizontale Ebene
	16	Ebene, in der die Meßeinheit angeordnet ist
	17	Längsachse
	18	Seitenfläche
	19	Seitenfläche

### Patentansprüche

1. Vorrichtung zur photometrischen Messung der Konzentration von  
zumindest einer chemischen Substanz in einer Meßlösung (11),  
5 wobei eine Küvette (3) vorgesehen ist, in der sich die Meßlösung (11)  
befindet,  
wobei die Küvette (3) zumindest in vorgegebenen Bereichen (12, 13) für  
elektromagnetische Strahlung durchlässig ist,  
wobei eine Sendeeinheit (2) vorgesehen ist, die in zumindest zwei Wellen-  
10 längenbereichen elektromagnetische Strahlung erzeugt und in die Küvette (3)  
abstrahlt, wobei die elektromagnetische Strahlung in einem ersten Wellen-  
längenbereich zu Meßzwecken dient und wobei die elektromagnetische  
Strahlung in einem zweiten Wellenlängenbereich zu Referenzzwecken  
herangezogen wird, und wobei die elektromagnetische Strahlung in beiden  
15 Wellenlängenbereichen denselben Weg durch die Küvette (3) und die  
Meßlösung nimmt,  
wobei zumindest eine Detektoreinheit (4) vorgesehen ist, die so angeordnet  
ist, daß sie die elektromagnetische Strahlung nach Durchgang durch die  
Meßlösung (11) in den zumindest zwei Wellenlängenbereichen empfängt, und  
20 wobei eine Regel-/Auswerteeinheit (14) vorgesehen ist, die anhand der in  
beiden Wellenlängenbereichen detektierten elektromagnetischen Strahlung  
die Konzentration der chemischen Substanz in der Meßlösung (11) bestimmt.

2. Vorrichtung nach Anspruch 1,  
25 wobei im wesentlichen sich gegenüberliegende Flächen (12, 13) der Küvette  
(3) für die von der Sendeeinheit (2) abgestrahlten elektromagnetische  
Strahlung durchlässig sind.

3. Vorrichtung nach Anspruch 2,  
30 wobei es sich bei den gegenüberliegenden Flächen um die Stirnseiten (12,  
13) oder die Seitenflächen (18, 19) einer röhrenförmig ausgebildeten Küvette  
(3) handelt.

4. Vorrichtung nach Anspruch 2 oder 3,  
wobei die Sendeeinheit (2) und/oder die Empfangseinheit (4) im Bereich der  
einander gegenüberliegenden Flächen bzw. im Bereich der Stirnseiten (12,  
13) oder der Seitenflächen (18, 19) der Küvette (3) angeordnet sind.

5

5. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 4,  
wobei es sich bei der Sendeeinheit (2) um eine mehrfarbige, beispielsweise  
um eine zweifarbiges Leuchtdiode handelt.

10

6. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 3,  
wobei jeweils eine Blende (9) vorgesehen ist, die zwischen der Sendeeinheit  
(2) bzw. der Detektoreinheit (4) und der für die elektromagnetische Strahlung  
durchlässigen Fläche bzw. Stirnseite (12,13) oder Seitenfläche (18, 19) der  
Küvette (3) angeordnet ist.

15

7. Vorrichtung nach Anspruch 1,  
wobei in einem ersten Endbereich der Küvette (3) ein Zulauf (6) vorgesehen  
ist, wobei in einem zweiten Endbereich der Küvette (3) ein Auslauf (7)  
vorgesehen ist, und

20

wobei der Innendurchmesser des Auslaufs (7) größer ist als der Innendurch-  
messer des Einlaufs (6).

25

8. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 7,  
wobei der Zulauf (6) und der Auslauf (7) in Verlängerung der Längsachse (17)  
der Küvette (3) angeordnet sind,  
oder wobei der Zulauf (6) und der Auslauf (7) der Küvette im wesentlichen in  
einem rechten Winkel zur Längsachse (17) der Küvette (3) angeordnet sind.

30

9. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 7,  
wobei der Zulauf (6) in einem ersten vorgegebenen Winkel zur Längsachse  
(17) der Küvette (3) angeordnet ist und wobei der Auslauf (7) ) in einem  
zweiten vorgegebenen Winkel zur Längsachse (17) der Küvette (3)  
angeordnet ist.

35

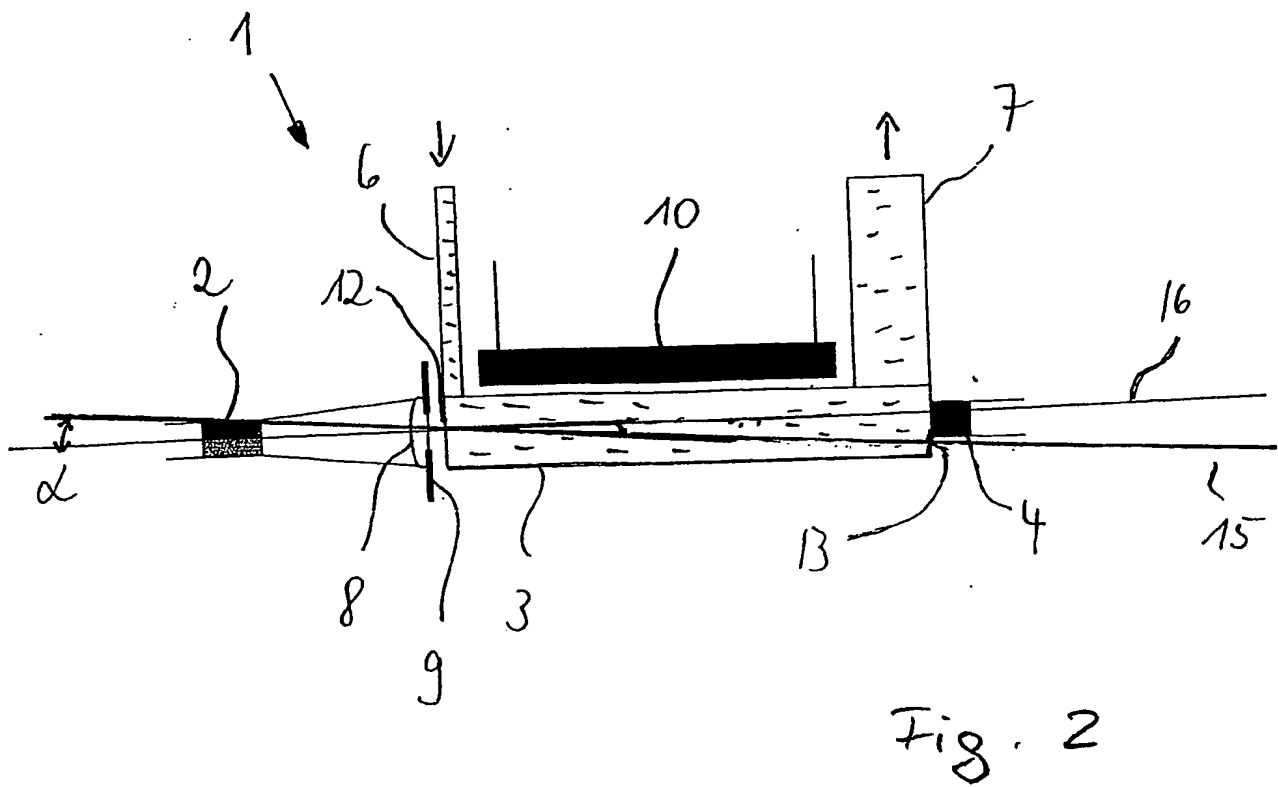
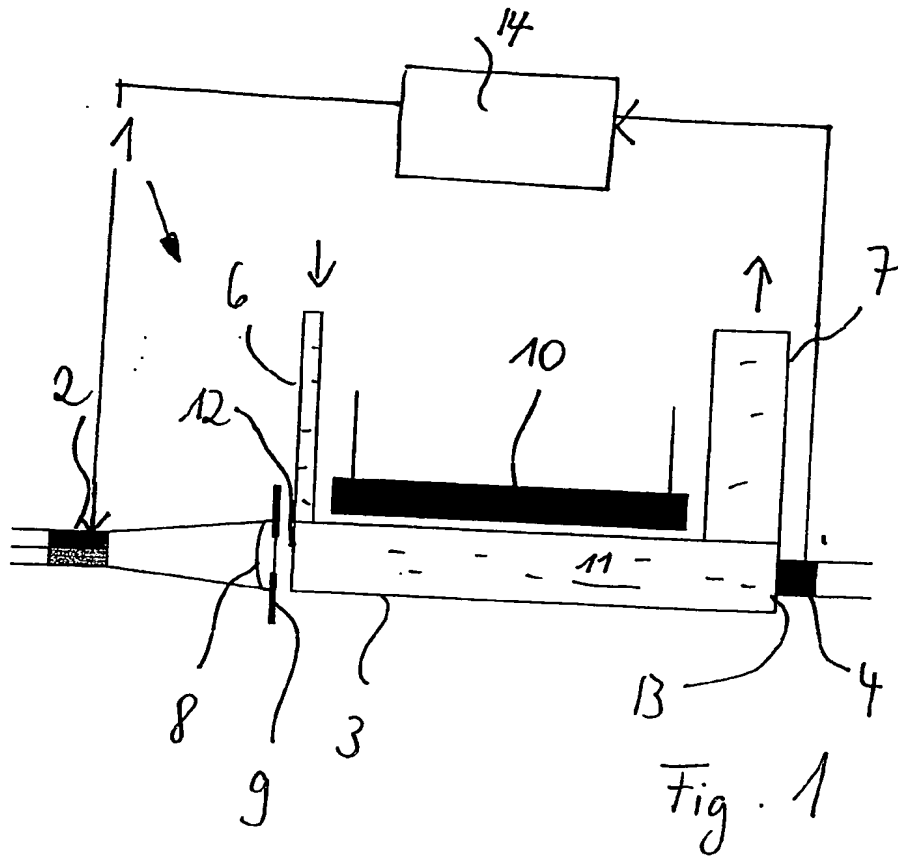
5 10. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 8,  
wobei zumindest die Küvette (3) mit dem Zulauf (6) und dem Auslauf (7), ggf.  
der Sendeeinheit (2) und der Detektoreinheit (3) als integrale Meßeinheit  
ausgestaltet sind.

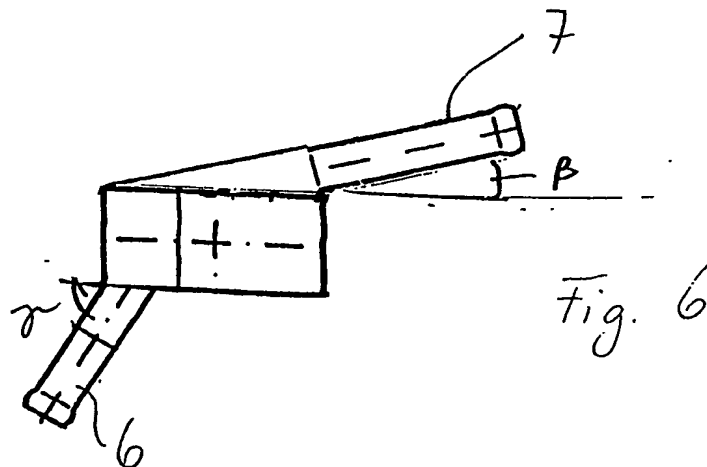
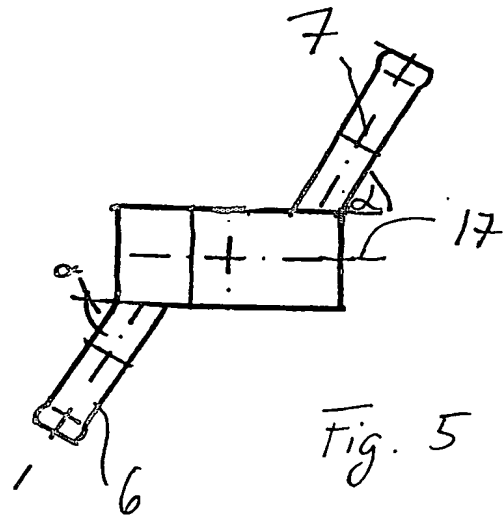
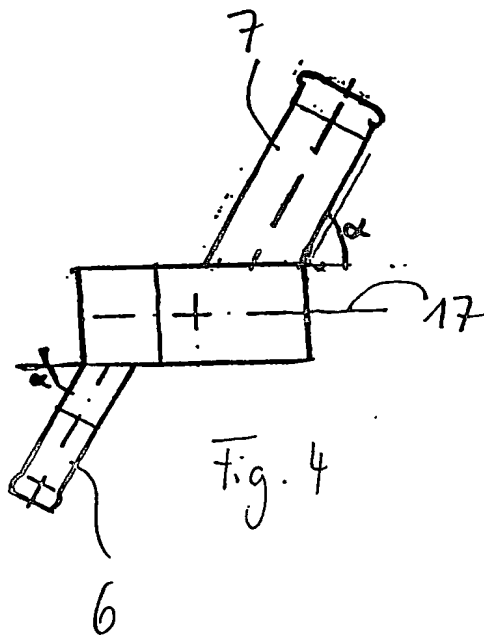
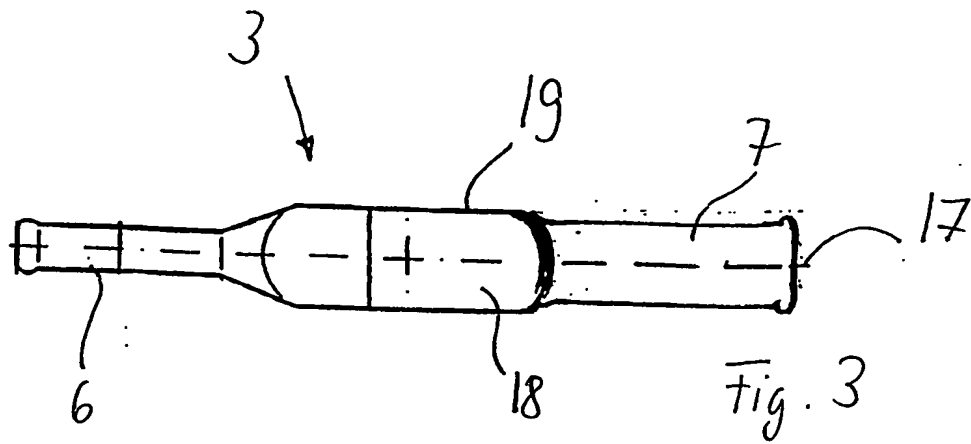
10 11. Vorrichtung nach Anspruch 1, 8 oder 9,  
wobei die Küvette (3) mit dem Zulauf (6) und dem Auslauf (7), der  
Sendeeinheit (2) und der Detektoreinheit (4) im wesentlichen in einer Ebene  
(15; 16) liegen.

15 12. Vorrichtung nach Anspruch 7 oder 8,  
wobei die Meßeinheit in der Meßposition derart gegen die horizontale Ebene  
(15) geneigt ist, daß der auslaufseitige Teil (7) der Meßeinheit höher liegt als  
der zulaufseitige Teil (6) der Meßeinheit.

20 13. Vorrichtung nach Anspruch 12,  
daß die Ebene (16), in der die Meßeinheit angeordnet ist, um einen Winkel  
zwischen 5° bis 45° gegen die horizontale Ebene (15) geneigt ist.

14. Vorrichtung nach Anspruch 1,  
wobei zumindest ein Heizelement (10) vorgesehen ist, über das die  
Temperatur der Küvette (3) variierbar ist.







# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/003826

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 601N21/31

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 601N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2003/025909 A1 (HALLSTADIUS HANS) 6 February 2003 (2003-02-06)	1-4
Y	* Absätze '0063!-'0067! und '0072!-'0086!; Abbildung 1 *	5-14
Y	WO 96/17243 A (HAZELWOOD STEPHEN ;CLAMPITT ROGER (GB); ZYNOCYTE LTD (GB)) 6 June 1996 (1996-06-06) * Seite 9, Zeile 16 - Seite 11, Zeile 30; Abbildungen 7 und 8 *	5,6
Y	US 5 073 345 A (SCOTT RAYMOND P W ET AL) 17 December 1991 (1991-12-17) * Spalte 2, Zeilen 5-41; Abbildung 1 *	7,9-11
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the International filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

5 August 2004

Date of mailing of the International search report

12/08/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hoogen, R

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/003826

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 3 751 173 A (SANZ M ET AL) 7 August 1973 (1973-08-07) * Spalte 3, Zeile 55 - Spalte 5, Zeile 17; Abbildungen 1-3 *	8-11
Y	EP 0 266 769 A (HITACHI LTD) 11 May 1988 (1988-05-11) * Seite 4, Zeilen 1-4; Seite 5, Zeilen 43-48; Abbildungen 3 und 10 *	9-11
Y	US 6 356 676 B1 (CHRISTENSEN DOUGLAS A ET AL) 12 March 2002 (2002-03-12) * Spalte 8, Zeilen 32-46; Abbildung 8 *	12,13
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 13, 30 November 1999 (1999-11-30) & JP 11 218485 A (SHIMADZU CORP), 10 August 1999 (1999-08-10) abstract	14

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/003826

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2003025909	A1	06-02-2003	SE 521061 C2 DE 10023000 A1 JP 2000171394 A SE 9804149 A	30-09-2003 31-01-2002 23-06-2000 02-06-2000
WO 9617243	A	06-06-1996	AU 3986895 A CA 2205484 A1 DE 69520001 D1 DE 69520001 T2 EP 0795129 A1 WO 9617243 A1 JP 10510362 T	19-06-1996 06-06-1996 01-03-2001 13-09-2001 17-09-1997 06-06-1996 06-10-1998
US 5073345	A	17-12-1991	NONE	
US 3751173	A	07-08-1973	NONE	
EP 0266769	A	11-05-1988	DE 3785909 D1 DE 3785909 T2 EP 0266769 A2 JP 1874021 C JP 5083141 B JP 63241337 A US 4823168 A	24-06-1993 18-11-1993 11-05-1988 26-09-1994 24-11-1993 06-10-1988 18-04-1989
US 6356676	B1	12-03-2002	US 2002094147 A1 AU 2335297 A CA 2248185 A1 EP 0928416 A1 JP 2000508062 T NO 984357 A WO 9735176 A1 US 6108463 A	18-07-2002 10-10-1997 25-09-1997 14-07-1999 27-06-2000 16-11-1998 25-09-1997 22-08-2000
JP 11218485	A	10-08-1999	NONE	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/003826

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 G01N21/31

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 G01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2003/025909 A1 (HALLSTADIUS HANS) 6. Februar 2003 (2003-02-06)	1-4
Y	* Absätze '0063!-'0067! und '0072!-'0086!; Abbildung 1 *	5-14
Y	WO 96/17243 A (HAZELWOOD STEPHEN ;CLAMPITT ROGER (GB); ZYNOCYTE LTD (GB)) 6. Juni 1996 (1996-06-06) * Seite 9, Zeile 16 - Seite 11, Zeile 30; Abbildungen 7 und 8 *	5,6
Y	US 5 073 345 A (SCOTT RAYMOND P W ET AL) 17. Dezember 1991 (1991-12-17) * Spalte 2, Zeilen 5-41; Abbildung 1 *	7,9-11
	--- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. August 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

12/08/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hoogen, R

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/003826

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 3 751 173 A (SANZ M ET AL) 7. August 1973 (1973-08-07) * Spalte 3, Zeile 55 - Spalte 5, Zeile 17; Abbildungen 1-3 *	8-11
Y	EP 0 266 769 A (HITACHI LTD) 11. Mai 1988 (1988-05-11) * Seite 4, Zeilen 1-4; Seite 5, Zeilen 43-48; Abbildungen 3 und 10 *	9-11
Y	US 6 356 676 B1 (CHRISTENSEN DOUGLAS A ET AL) 12. März 2002 (2002-03-12) * Spalte 8, Zeilen 32-46; Abbildung 8 *	12,13
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 13, 30. November 1999 (1999-11-30) & JP 11 218485 A (SHIMADZU CORP), 10. August 1999 (1999-08-10) Zusammenfassung	14

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/003826

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2003025909 A1	06-02-2003	SE 521061 C2 DE 10023000 A1 JP 2000171394 A SE 9804149 A	30-09-2003 31-01-2002 23-06-2000 02-06-2000
WO 9617243 A	06-06-1996	AU 3986895 A CA 2205484 A1 DE 69520001 D1 DE 69520001 T2 EP 0795129 A1 WO 9617243 A1 JP 10510362 T	19-06-1996 06-06-1996 01-03-2001 13-09-2001 17-09-1997 06-06-1996 06-10-1998
US 5073345 A	17-12-1991	KEINE	
US 3751173 A	07-08-1973	KEINE	
EP 0266769 A	11-05-1988	DE 3785909 D1 DE 3785909 T2 EP 0266769 A2 JP 1874021 C JP 5083141 B JP 63241337 A US 4823168 A	24-06-1993 18-11-1993 11-05-1988 26-09-1994 24-11-1993 06-10-1988 18-04-1989
US 6356676 B1	12-03-2002	US 2002094147 A1 AU 2335297 A CA 2248185 A1 EP 0928416 A1 JP 2000508062 T NO 984357 A WO 9735176 A1 US 6108463 A	18-07-2002 10-10-1997 25-09-1997 14-07-1999 27-06-2000 16-11-1998 25-09-1997 22-08-2000
JP 11218485 A	10-08-1999	KEINE	